

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-276306

(P2003-276306A)

(43) 公開日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-81564(P2002-81564)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小池 和幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットプリンターで印画した場合、速乾性があり、色濃度が高く、銀塩写真に似た光沢感が得られるインクジェット記録用シートを提供すること。

【解決手段】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、平均2次粒子径26nm以下の微粒子、水溶性樹脂、架橋剤および媒染剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、平均2次粒子径26 nm以下の微粒子、水溶性樹脂、架橋剤および媒染剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、平均細孔径25 nm以下の空隙を有し、かつ微粒子、水溶性樹脂、架橋剤および媒染剤を含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】微粒子が気相法シリカであり、水溶性樹脂がポリビニルアルコール系樹脂であり、かつ架橋剤がホウ素化合物である請求項1または2記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】色材受容層が、少なくとも微粒子および水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、前記塗布液および／または下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、かつ、(1)前記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、または(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液を該塗布層に付与することにより行われることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク（色材として染料又は顔料を用いたもの）及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に供給される被記録材に関し、詳しくは、色濃度、光沢感に優れたインクジェット記録用シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法および記録装置も開発され、各々実用化されている。これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、(1)速乾性があること（インクの吸収速度が大き

いこと）、(2)インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、(3)粒状性が良好であること、(4)ドットの真円性が高いこと、(5)色濃度が高いこと、(6)彩度が高いこと（くすみのないこと）、(7)印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、(8)記録シートの白色度が高いこと、

(9)記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと（経時シミが良好な事））、(10)変形しにくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、(11)ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】上記した諸特性の向上を目的として、近年では色材受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用シートが開発され実用化されている。このようなインクジェット記録用シートは多孔質構造を有することで、インク受容性（速乾性）に優れ高い光沢を有するものとなる。

【0005】例えば、特開平10-119423号や同10-217601号公報等では、微細な無機顔料粒子及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有する色材受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シートが提案されている。これらの記録用シート、特に、無機顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなる色材受容層を設けたインクジェット記録用シートは、その構成によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成し得る高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すことができることとされている。

【0006】しかしながら、これらは、色濃度、銀塩写真に似た光沢感において未だ満足できるものではなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、インクジェットプリンターで印画した場合、速乾性があり、色濃度が高く、銀塩写真に似た光沢感が得られるインクジェット記録用シートを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】斯かる実情に鑑み、本発明者は鋭意研究を行ったところ、色材受容層に、平均2次粒子径26 nm以下の微粒子、水溶性樹脂、架橋剤および媒染剤を含有するインクジェット記録用シートが、速乾性があり、色濃度が高く、銀塩写真に似た光沢感が得られるものであることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は次のものを提供するものである。

【0009】<1>支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、平均2次粒子径26 nm以下の微粒子、水溶性樹脂、架橋剤

および媒染剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

<2>支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、平均細孔径25nm以下の空隙を有し、かつ微粒子、水溶性樹脂、架橋剤および媒染剤を含有することを特徴とする<1>記載のインクジェット記録用シート。

<3>微粒子が気相法シリカであり、水溶性樹脂がポリビニルアルコール系樹脂であり、かつ架橋剤がホウ素化合物である<1>または<2>記載のインクジェット記録用シート。

<4>色材受容層が、少なくとも微粒子および水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、前記塗布液および/または下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、かつ、(1)前記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時に、または(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液を該塗布層に付与することにより行われることを特徴とする<1>〜<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用シートは、色材受容層が、平均2次粒子径26nm以下の微粒子、水溶性樹脂、架橋剤および媒染剤を含有することで、速乾性があり、色濃度が高く、銀塩写真に似た光沢感が得られることを特徴とするものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】(微粒子)本発明のインクジェット記録用シートでは、その色材受容層が、水溶性樹脂及び微粒子を含有する。インクジェット記録用シートの色材受容層は、微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、該微粒子の色材受容層における固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用シートが得られるので好ましい。ここで、微粒子の色材受容層における固形分含有量とは、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。本発明に用いる微粒子としては、有機微粒子、無機微粒子のいずれでもよいが、インク吸収性及び画像安定性の点から、無機微粒子が好ましい。

【0012】上記有機微粒子として好ましいものとしては、例えば乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合などにより得られるポリマー微粒子が挙げられ、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス又はエマルジ

ョン状のポリマー微粒子等が挙げられる。

【0013】上記無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、擬ペーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ペーマイトが好ましい。

【0014】このうち、シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法(気相法)粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

【0015】上記気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空隙の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5〜8個/nm<sup>2</sup>で多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2〜3個/nm<sup>2</sup>であり少ないことから疎な軟凝集(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0016】上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0017】上記気相法シリカの平均一次粒子径としては26nm以下であるが、20nm以下が更に好ましく、10nm以下が特に好ましく、3〜10nmが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が26nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させ

ることができる。

【0018】また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

【0019】本発明に用いる無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ペー  
10 マイト( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ )が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものを用いることができるが、容易に平滑な層が得られることからゾル状のペーマイトを原料として用いることが好ましい。

【0020】擬ペーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は1~12.5nmが好ましく、2~10nmがより好ましい。また、その細孔容積は0.3~2.0cc/gが好ましく、0.5~1.5cc/gがより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、  
20 ガス吸脱着アナライザー(例えば、コールター社製の商品名「オムニソープ369」)により測定できる。また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径は26nm以下であり、20nm以下が更に好ましい。更に、平均一次粒径が26nm以下のコロイダルシリカも好ましいものとして挙げられる。本発明に用いる無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ペーマイトが好ましい。

【0021】上述の微粒子をインクジェット記録用シートに用いる場合は、例えば、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等公報に  
40 開示された態様でも、好ましく用いることができる。

【0022】(水溶性樹脂)本発明に用いられる水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロー

ス(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル(PVE)等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド(PAAM)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げるることができる。

【0023】以上の中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等に記載されたものなどが挙げられる。また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の「0011」~「0014」に記載の化合物なども挙げられる。これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いても良く、2種以上を併用して用いてもよい。

【0024】本発明の水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、9~40質量%が好ましく、12~33質量%がより好ましい。

【0025】本発明の色材受容層を主として構成する、前記微粒子と水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み合わされる水溶性樹脂の種類が重要となる。前記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹸化度70~100%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、鹸化度80~99.5%のポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

【0026】前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と前記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元

網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造の色材受容層が形成されると考えられる。インクジェット記録において、上述のようにして得られた多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0027】また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

【0028】＜微粒子と水溶性樹脂との含有比＞微粒子（ $x$ ）と水溶性樹脂（ $y$ ）との質量含有比〔PB比（ $x/y$ ）〕は、色材受容層の膜構造及び膜強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比〔PB比〕が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当り）が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【0029】本発明の色材受容層は、上記質量含有比〔PB比（ $x/y$ ）〕としては、該PB比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することによってインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5～10が好ましい。

【0030】インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、前記質量比（ $x/y$ ）としては5以下がより好ましく、一方インクジェットプリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2以上であることがより好ましい。

【0031】例えば、平均一次粒子径が20nm以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、質量比（ $x/y$ ）2～5で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が25nm以下、空隙率が50～80%、細孔比容積が0.5ml/g以上、比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0032】（架橋剤）本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、微粒子および水溶性樹脂を含む塗布層が、更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含み、該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

【0033】上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_{11}$ ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

【0034】上記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホンアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）；エポキシ樹脂；

【0035】1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアリド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。上記の架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0036】架橋硬化は、微粒子、水溶性樹脂等を含む塗布液（以下、「塗布液A」ということがある）および/または下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、かつ、  
（1）前記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、

または(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液(以下、「塗布液B」ということがある)を前記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にすると下記のように行われることが好ましい。すなわち、色材受容層が、微粒子、ポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液(塗布液A)を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、架橋硬化は、(1)前記塗布液を塗布すると同時、

(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液(塗布液B)を前記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤たるホウ素化合物は、塗布液A、または塗布液Bの何れかに含有すれば良く、塗布液A及び塗布液Bの両方に含有させておいても良い。架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1~50質量%が好ましく、5~40質量%がより好ましい。

【0037】(媒染剤)本発明においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの向上を図るために、色材受容層に媒染剤が含有されるのが好ましい。上記媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー(カチオン性媒染剤)、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。有機媒染剤および無機媒染剤はそれぞれ単独種で使用しても良いし、有機媒染剤および無機媒染剤を併用してもよい。

【0038】媒染剤は、微粒子と水溶性樹脂を含む塗布液(塗布液A)に添加するか、又は微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合は、塗布液Bに含有させ塗布する。

【0039】上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級~第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。上記ポリマー媒染剤としては、第1級~第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体(媒染モノマー)の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー(以下、「非媒染モノマー」という。)との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0040】上記単量体(媒染モノマー)としては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモ

ニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド;

【0041】トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N,N,N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート;

【0042】N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0043】具体的には、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライ

10

20

30

40

50



ド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド;

【0044】N,N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0045】また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミンおよびこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルエチルアミンおよびこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチルアンモニウム塩(該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど)が挙げられる。尚、これらのアリルアミンおよびジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどの単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0046】前記非媒染モノマーとは、第1級~第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相

互作用が実質的に小さいモノマーをいう。上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル;(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル;(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル;(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル;スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類;酢酸アリル等のアリルエステル類;塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体;(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル;エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0047】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。上記非媒染モノマーも、一種単独で又は二種以上を組合せて使用できる。

【0048】更に、前記ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合物、ポリアミジン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カオチン樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カオチン樹脂、エビクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド-SO<sub>2</sub>共重合物、ジアリルアミン塩-SO<sub>2</sub>共重合物、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基をエステル部分に有する(メタ)アクリレート含有ポリマー、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基を有するスチリル型ポリマー等も好ましいものとして挙げることができる。

【0049】前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-2

3851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特開平7-118333号、特開2000-344990号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のものが挙げられる。中でもポリアリルアミン及びその誘導体が特に好ましい。

【0050】本発明における有機媒染剤としては、特に経時滲みの防止の観点から、重量平均分子量が10000以下のポリアリルアミン及びその誘導体が好ましい。

【0051】本発明のポリアリルアミン又はその誘導体としては、公知の各種アリルアミン重合体及びその誘導体を使用できる。このような誘導体としては、ポリアリルアミンと酸との塩（酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、（メタ）アクリル酸などの有機酸、あるいはこれらの組み合わせや、アリルアミンの一部分のみを塩にしたもの）、ポリアリルアミンの高分子反応による誘導体、ポリアリルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（該モノマーの具体例としては（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類、（メタ）アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエステル類等）が挙げられる。

【0052】ポリアリルアミンおよびその誘導体の具体例としては、特公昭62-31722号、特公平2-14364号、特公昭63-43402号、同63-43403号、同63-45721号、同63-29881号、特公平1-26362号、同2-56365号、同2-57084号、同4-41686号、同6-2780号、同6-45649号、同6-15592号、同4-68622号、特許第3199227号、同3008369号、

特開平10-330427号、同11-21321号、特開2000-281728号、同2001-106736号、特開昭62-256801号、特開平7-173286号、同7-213897号、同9-235318号、同9-302026号、同11-21321号、WO99/21901号、WO99/19372号、特開平5-140213号、特表平11-506488号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【0053】本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、無機媒染剤としては多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0054】具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタ



ン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸ブラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロビウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【0055】本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第IIIB族シリーズの金属化合物

(塩または錯体)が好ましい。本発明で色材受容層に含まれる上記媒染剤量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0056】(その他の成分)本発明のインクジェット記録用シートは、必要に応じて、更に各種の公知の添加剤、例えば酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、滲み防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有することができる。

【0057】本発明において、色材受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3~8、好ましくは5~7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会(J. TAPPI)の定めた表面PHの測定の内A法(塗布法)により測定を行う。例えば、前記A法に相当する(株)共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0058】具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩(Zn, Al, Ca, Mg等の塩)、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフトアレニスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 $\alpha$ -レゾルシン酸、 $\beta$ -レゾルシン酸、 $\gamma$ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、色材受容層の表面PHが3~8になるように決定すればよい。上記の酸は金属塩(例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリ

ウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩)、又はアミン塩(例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど)の形態で使用してもよい。

【0059】本発明においては、色材受容層に紫外線吸収剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有せしめることが好ましい。これら紫外線吸収剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物(ヒンダードフェノール化合物を含む)、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-, N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物(TEMPO化合物を含む)、2-(2-ヒドロキシフェニル)1,3,5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化水素スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

【0060】これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

【0061】具体的な化合物例としては、特願2002-13005号、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EP1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同

59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号、

【0062】特公昭45-4699号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435443号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-125470号、同60-125471号、同60-125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146679号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-88380号、同66-88381号、同63-113536号、

【0063】同63-163351号、同63-203372号、同63-224989号、同63-251282号、同63-267594号、同63-182484号、特開平1-239282号、特開平2-262654号、同2-71262号、同3-121449号、同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-119449号、同5-188687号、同5-188686号、同5-110490号、同5-1108437号、同5-170361号、特公昭48-43295号、同48-33212号、米国特許第4814262号、同第4980275号等の各公報に記載のものが挙げられる。

【0064】前記その他の成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。この前記その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油滴化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用シートでは、上記その他の成分の添加量としては、0.01~10g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0065】また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機微粒子表面をシランカップリング剤で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基（1級~3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基）、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等）を有するものが好ましい。

【0066】本発明において、色材受容層用塗布液（塗布液A）は界面活性剤を含有しているものが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えば、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられ、就中ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、塗布液Aおよび塗布液Bにおいて使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0067】上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアニオンモニウムベタイン型、スルホンアニオンモニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3,843,368号明細書、特開昭59-49535号公報、同63-236546号公報、特開平5-303205号公報、同8-262742号公報、同10-282619号公報等に記載されているものを好適に使用できる。該両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤が好ましく、該アミノ酸型両性界面活性剤としては、特開平5-303205号公報に記載されているように、例えば、アミノ酸（グリシン、グルタミン酸、ヒスチジン酸等）から誘導体化されたものが挙げられ、具体的には長鎖のアシル基を導入し

たN-アミノアシル酸およびその塩が挙げられる。上記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】前記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えばステアリン酸ソーダ、オレイン酸カリ）、アルキル硫酸エステル塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク酸塩（例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。前記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩などが挙げられる。

【0069】前記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてパーフルオロアルキル基を持つ中間体を経て誘導される化合物が挙げられる。例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0070】前記シリコン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコンオイルが好ましく、これは、シロキサン構造の側鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造をとり得る。有機基変性としてアミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0071】本発明で界面活性剤の含有量としては、色材受容層用塗布液（塗布液A）に対して0.001～2.0%が好ましく、0.01～1.0%がより好ましい。また、色材受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0072】本発明において、色材受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。上記高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えばアジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えばリン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メ

チルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えばリノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0073】（支持体）本発明の支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0074】上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用する時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50～200μmが好ましい。

【0075】高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0076】例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されている）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることがで

きる。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジコート紙も好適である。

【0077】上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～300 $\mu$ mが好ましい。

【0078】また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0079】次に、前記レジコート紙に用いられる原紙について詳述する。上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBS P、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBS P、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び／又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0080】上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

【0081】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0082】抄紙に使用するパルプの漉水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0083】原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 $\mu$ mが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m<sup>2</sup>（JIS P-8118）が一般的である。更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0084】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0085】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0086】特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度および色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも10～50 $\mu$ mが好適である。さらにポリエチレン層上に色材受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01～5 $\mu$ mが好ましい。

【0087】ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に熔融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0088】支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0089】バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0090】（インクジェット記録用シートの作製）本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、例えば、支持体表面に少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含む塗布液Aを塗布し、（1）該塗布と同時、または

（2）該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前のいずれかに、pHが8以上の塗布液Bを付与した後、該塗布液Bを付与した塗布層を架橋硬化させる方法（Wet-on-Wet法）により形成されるのが好ましい。ここで上記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤は、上記塗布液Aあるいは塗布液Bの少なくとも一方または両方に含有せしめることが好ましい。この様にして架橋硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

【0091】媒染剤を塗布液Bに添加すると、媒染剤が色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布液Aに含有させてもよく、その場合は、塗布液Aと塗布液Bの媒染剤は同じものでも異なってもよい。

【0092】本発明において、少なくとも微粒子（例えば、気相法シリカ）と水溶性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）とを含有する色材受容層用塗布液（塗布液A）は、例えば、以下のようにして調製することができる。即ち、気相法シリカ等の微粒子と分散剤を水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は10～20質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、エム・テクニク（株）製の「クレアミックス」）を用いて、例えば100,000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件で例えば20分間（好ましくは10～30分間）かけて分散させた後、架橋剤（ホウ素化合物等、塗布液Aに加えてもよい）、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液（例えば、上記気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように）を加え、上記と同じ回転条件で分散を行なうことにより調製することができる。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。

【0093】また、上記微粒子と分散剤とからなる水分散物の調製は、微粒子水分散液をあらかじめ調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を微粒子水分散液に添加してよいし、同時に混合してもよい。また、微粒子水分散液ではなく、粉体の微粒子を用いて上記のように分散剤水溶液に添加してもよい。上記の微粒子と分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50～300nmの微粒子の水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルな

ど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的におこなうという点から、媒体攪拌型分散機、コロイドミル分散機または高圧分散機が好ましい。本発明で用いる平均粒子径26nm以下の微粒子は、微粒子分散液を分散機を複数回用いて細粒化する方法、例えばコロイドミル分散機で分散後、高圧分散機又は媒体攪拌型分散機で再分散する方法等により製造することができる。

【0094】また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0095】また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%～30%が好ましく、1%～10%が更に好ましい。

【0096】該色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

【0097】色材受容層用塗布液（塗布液A）の塗布と同時に又は塗布した後、該塗布層に塗布液Bが付与されるが、該塗布液Bは、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液（塗布液A）の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に媒染剤を導入することで好適に製造される。

【0098】ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（頁707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0099】上記の通り、塗布液Aの塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に40～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適当である。

【0100】上記第一の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、①塗布液Bを塗布層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴霧する方法、③塗布液B中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0101】前記方法①において、塗布液Bを塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、パーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、パーコーター等のように、既に形成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0102】塗布液Bの付与後は、一般に40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥および硬化がおこなわれる。中でも、40～150℃で1～20分間加熱することが好ましい。

【0103】また、塗布液Bを、色材受容層塗布液（塗布液A）を塗布すると同時に付与する場合、塗布液Aおよび塗布液Bを、塗布液Aが支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0104】上記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150℃で0.5～10分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、40～100℃で0.5～5分間加熱することにより行なわれる。

【0105】上記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口附近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液（塗布液A）および媒染剤溶液（塗布液B）の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0106】上記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セ

ルロース系樹脂（たとえば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0107】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダ、グロスカレンダ等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定しておく必要がある。

【0108】カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400kg/cmが好ましく、100～200kg/cmがより好ましい。

【0109】上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8nL/mm<sup>2</sup>で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50μmが好ましい。

【0110】また、色材受容層の細孔径は、平均細孔径で0.005～0.025μmが好ましく、0.01～0.025μmがより好ましい。上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（株）島津製作所製の商品名「ボアサイザー9320-PC2」を用いて測定することができる。

【0111】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP；スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0112】本発明のインクジェット記録用シートの構成層（例えば、色材受容層あるいはバック層など）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れや



カールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

#### 【0113】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り「質量部」及び「質量%」を表し、「平均分子量」及び「重合度」は、「質量平均分子量」及び「質量平均重合度」を表す。

【0114】（支持体の作製）LBKP100部からなる木材バルブをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエビクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもバルブに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量し170g/m<sup>2</sup>の原紙を抄造した。

【0115】上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤（住友化学工業（株）製の「Whitex-BB」）を0.04%添加し、これを絶乾質量換算で0.5g/m<sup>2</sup>となるように上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にカレンダー処理を施して密度1.05g/ccに調整された基紙を得た。

【0116】得られた基紙のワイヤー面（裏面）側にコロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、樹脂層面を「裏面」と称する。）。この裏面側の樹脂層に更に\*30

#### <色材受容層塗布液A1の組成>

①気相法シリカ微粒子（無機微粒子） （（株）トクヤマ製の「レオシルQ S-30」、平均一次粒子径7nm）	10.0部
②イオン交換水	51.7部
③「PAS-M-1」（60%水溶液）部	0.83
（分散剤、日東紡（株）製）	
④ポリビニルアルコール（水溶性樹脂）8%水溶液 （（株）クラレ製の「PVA124」、鹸化度98.5%、重合度2400）	27.8部
⑤ホウ酸（架橋剤）	0.4部
⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） （花王（株）製「エマルゲン109P」（10%水溶液）、HLB値13.6）	1.2部
⑦イオン交換水	33.0部

【0120】（インクジェット記録用シートの作製）上記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行なった後、上記から得た色材受容層用塗布液A1を、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて200ml/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し（塗布工程）、熱風乾燥機にて80℃（風速3~8m/秒）で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間

\*コロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の「アルミナゾル100」）と二酸化ケイ素（日産化学工業（株）製の「スノーテックスO」）とを1:2の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。

【0117】更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、及び蛍光増白剤0.01%（対ポリエチレン）を含有し、MFR（メルトフローレート）3.8の低密度ポリエチレンを、溶融押出機を用いて、厚み29μmとなるように押し出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下、この高光沢面を「オモテ面」と称する。）、支持体とした。

#### 【0118】〔液作製方法 例1〕

（色材受容層用塗布液A1の調製）下記組成中の①気相法シリカ微粒子と②イオン交換水と③「PAS-M-1」を混合し、高速回転式コロイドミル（エム・テクニック（株）製の「クレアミックス」）を用いて、回転数10000rpmで20分間かけて分散させた後、下記④ポリビニルアルコールと⑤ホウ酸と⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテルと⑦イオン交換水を含む溶液を加え、更にナノマイザーLA31（ナノマイザー（株）製）を用いて500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で再度分散を行ない、色材受容層用塗布液Aを調製した。シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（PB比=①/④）は、4.5であり、色材受容層用塗布液AのpHは、3.5で酸性を示した。

#### 【0119】

は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤溶液B1に30秒間浸漬して該塗布層上にその20g/m<sup>2</sup>を付着させ（媒染剤溶液を付与する工程）、更に80℃下で10分間乾燥させた（乾燥工程）。これにより、乾燥膜厚32μmの色材受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート（1）を作製した。

#### 【0121】

## &lt;媒染剤塗布液B1の組成&gt;

①硼酸（架橋剤）	0.65部
②ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液 （媒染剤、日東紡（株）製）	25部
③イオン交換水	62.2部
④塩化アンモニウム（表面pH調製剤）	0.8部
⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） （花王（株）製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6）	10部
⑥メガファック「F1405」10%水溶液 （大日本インキ化学工業（株）製のフッ素系界面活性剤）	2.0部

## 【0122】〔液作製方法 例2〕

（色材受容層用塗布液A2の調製）下記組成中の①気相法シリカ微粒子と②イオン交換水と③アンモニア水を混合し、高速回転式コロイドミル（エム・テクニク（株）製の「クレアミックス」）を用いて、回転数1000rpmで20分間かけて分散させた後、下記④ポリビニルアルコール溶液を加え、更にナノマイザーLA31（ナノマイザー（株）製）を用いて500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で再度分散を行ない、色材受容層用塗布液Aを調製した。シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（P/B比=①/④）は、3.5であり、色材受容層用塗布液AのpHは、9.1でアルカリ性を示した。

## 【0123】&lt;色材受容層塗布液A2の組成&gt;

- ①シリカ微粒子・・・9.9部  
（平均一次粒子径7nm；アエロジル300、日本アエロジル（株）製）  
②イオン交換水・・・72.6部  
③1Nアンモニア水（pH調節剤）・・・5.3部  
④ポリビニルアルコール9%水溶液・・・31.4部  
（PVA420、（株）クラレ製、鹸化度81.8%、重合度2000）

【0124】（インクジェット記録用シートの作製）得られた色材受容層塗布液を、支持体の表面にエクストレーションダイコーターを用いて200cc/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、熱風乾燥機にて80℃（風速3～8m/sec）で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。塗布層はこの期間、恒率乾燥速度を示した。その後、下記組成の媒染剤塗布液（塗布液B2）に30秒浸漬してその20g/m<sup>2</sup>を付着させ、その後さらに80℃で10分間乾燥させた。これにより乾燥膜厚が32μmの色材受容層を支持体上に形成し、本発明の受像シートを作製した。

## 【0125】&lt;媒染剤塗布液B2の組成&gt;

硼酸6%水溶液・・・25部

界面活性剤10%水溶液・・・2部

（F1405大日本インキ化学工業（株））

イオン交換水・・・68.3部

ポリアリルアミン20（%）水溶液（媒染剤）・・・3部

（分子量5000）

ポリフィックス700・・・1.7部

（昭和高分子（株）製）

【0126】下記の如く、本発明のインクジェット記録用シート本発明1～4、並びに比較用インクジェット記録用シート比較例1～3を製造した。

本発明1 例1と同一

本発明2 例1でナノマイザーLA31（ナノマイザー（株）製）を用いて400kg/cm<sup>2</sup>の圧力で再度分散を行った以外は例1と同じ。本発明3 例1で、無機微粒子としてQS-30/QS-102を50/50の質量比で用いた以外は例1と同じ。（QS-102：（株）トクヤマ製 平均一次粒子径12nm）

本発明4 例2と同一

比較例1 例1で無機微粒子としてアエロジル130用いた以外は例1と同じ。（アエロジル130：日本アエロジル（株）製 平均一次粒子径16nm）比較例2

例2で、無機微粒子としてQS-102/アエロジル130を50/50の質量比で用いた以外は例1と同じ。

比較例3 例2で、無機微粒子としてアエロジル130を用いた以外は例1と同じ。なお、平均1次粒子径測定は、透過型電子顕微鏡（TEM）によった。

【0127】（評価試験）上記より得られた本発明のインクジェット記録用シート本発明1～4、並びに比較用インクジェット記録用シート比較例1～3の各々について、以下の評価試験を行なった。試験の結果は表1に示す。

【0128】

【表1】

試料	液作製方法	無機微粒子	2次粒子径 (nm)	平均細孔径 (nm)	色濃度 黒ベタ	光沢感 黒ベタ
本発明1	例1	QS30	22.1	18	2.2	0.042
本発明2	例1	QS30	23.8	21	2.09	0.042
		QS30/QS102=50/50 (質量比)				
本発明3	例1		24.0	22	1.91	0.043
本発明4	例2	アエロジル300	25.8	20	1.86	0.052
比較例1	例1	アエロジル130	30.0	42	1.61	0.070
		QS102/アエロジル130 =50/50(質量比)				
比較例2	例2		27.0	30	1.66	0.071

【0129】<2次粒子径>色材受容層の断面SEM写真より、2次粒子100個の粒径の平均値を求めた。

<平均細孔径>島津オートボア9220型装置（株）島津製作所 社製）にて測定した。

<色濃度>インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製の「PM-900C」）を用いて、各インクジェット記録用シート上に黒のベタ画像を印画し、23℃60%の環境下で24時間保管した。各色濃度を、反射濃度測定計（Xrite社製の「Xrite938」）にて測定した。

【0130】<光沢感>デジタル変角光沢計（スガ試験機（株）UGV-5D 測定孔8mm）で入射角45度、受光角42度、45度、48度で黒のベタ画像部分の光沢度を測定した。黒のベタ画像は色濃度測定部分を使用した。 \*

\* 光沢感 =  $( (42 \text{度の光沢度} + 48 \text{度の光沢度}) / 2 ) / (45 \text{度の光沢度})$

（光沢感が0.06より小さいと記録用シート表面からの拡散反射光成分が少なくなるため、銀塩写真に似た好ましい光沢感が得られる。）

【0131】上記の表1の結果から、本発明のインクジェット記録用シート（実施例1～4）は、色濃度、光沢感に優れた記録用シートであることが判明した。

【0132】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用シートは、インクジェットプリンターで印画した場合、速乾性があり、色濃度が高く、銀塩写真に似た光沢感が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 FC06

ZH086 BA15 BA31 BA33 BA35 BA41

BA46